# Darstellung und Eigenschaften lumineszenzfähiger Gläser

## unter besonderer Berücksichtigung von Zinksilikat-Phosphoren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

von

**Dietrich Dobischek**

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934
Tag der Promotion: 9. Mai 1934

Jena 1934

G. Neuenhahn, G.m.b.H., Universitäts-Buchdruckerei, Jena

330

Referenten: Professor Dr. E. Tiede
Professor Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0076

# Inhalt.

## I. Darstellung und Eigenschaften lumineszenzfähiger Gläser.

### A. Einleitung.

Seite

1. Kristalliner Feinbau und Lumineszenz der Phosphore . . . . . 7
2. Die Lumineszenz von Gläsern . . . . . 8

### B. Experimenteller Teil.

a) Allgemeines.

1. Darstellung lumineszenzfähiger Gläser . . . . . 9
2. Lumineszenzfähiges Silikat . . . . . 11
3. Die weitere Ausgestaltung der Untersuchung . . . . . 11
4. Allgemeines zur Herstellung der einzelnen Gläser . . . . . 12

b) Spezielle Versuche.

1. Übersicht über die ausgeführten Versuche . . . . . 13
2. Ausführliche Beschreibung der einzelnen Versuche . . . . . 14
   - $\alpha$) Calciumfluorid-Borsäure-Gläser . . . . . 14
   - $\beta$) Leicht schmelzbare Boratgläser . . . . . 15
   - $\gamma$) Glasiges Calcium- und Zinkborat . . . . . 16
   - $\delta$) Bleigläser . . . . . 17
   - $\varepsilon$) Kali- und Natron-Kalkgläser . . . . . 19
   - $\zeta$) Verschiedene Gläser . . . . . 20

### C. Theoretischer Teil.

1. Die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser in Abhängigkeit von dem Phosphor in seiner Gesamtheit . . . . . 24
2. Die Lumineszenzfarbe der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser . . 25
3. Die Lumineszenz der manganhaltigen und Zinksilikat enthaltenden Gläser 25
4. Die Lumineszenz der Grundgläser sowie der ohne besondere Zusätze hergestellten Gläser Nr. 21, 24, 25 . . . . . 28
5. Die Struktur der lumineszenzfähigen Systeme . . . . . 29
6. Einzelheiten . . . . . 30

## II. Zinksilikat-Phosphore.

1. Einleitung . . . . . 33
2. Experimentelles . . . . . 34
3. Auswertung der einzelnen Versuchsergebnisse . . . . . 35
4. Physikalische Untersuchungen an Zinksilikat-Phosphoren . . . . . 37

## III. Zusammenfassung.

Literaturverzeichnis . . . . . 42

# I. Darstellung und Eigenschaften lumineszenzfähiger Gläser.

## A. Einleitung.

*1. Kristalliner Feinbau und Lumineszenz der Phosphore.*

Die Erforschung des physikalischen Baues von Phosphoren ist bei phosphoreszenzchemischen Untersuchungen stets von besonderem Interesse gewesen. Nachdem zahlreiche Arbeiten verschiedener Forscher zu dem wichtigen Ergebnis geführt hatten, daß kristalline Beschaffenheit des Grundmaterials Voraussetzung für das Zustandekommen eines Phosphors ist, fehlte es lange an einer experimentellen Beantwortung der Frage nach dem Einbau des Phosphorogens in das Grundmaterial. Erst in letzter Zeit wurden durch Arbeiten von Tiede-Weiß (1) und Tiede-Piwonka (2) für die Lösung dieses Problems neue Erkenntnisse gewonnen. So konnte in der erstgenannten Untersuchung gezeigt werden, daß bei den lumineszenzfähigen Systemen ZnS/Cu, MgS/Bi und MgS/Sb die phosphorogenen Metalle in die Lockerstellen des Kristallgitters des Grundmaterials eingelagert zu denken sind. Die Untersuchung von Tiede und Piwonka, die sich auf Aluminiumoxyd-Phosphore erstreckte, ließ Zusammenhänge zwischen Lumineszenzerscheinungen und Kristallform des Grundmaterials sowie des aktivierenden Zusatzes erkennen.

Beide Arbeiten zeigen deutlich, daß gerade Feinheiten des kristallinen Aufbaues der Phosphore von entscheidendem Einfluß auf die Leuchterscheinungen dieser Körper sind, und es schien interessant, in diesem Zusammenhange die auch bei Gläsern auftretende Lumineszenz zu untersuchen, für die doch im Hinblick auf die Natur des Glaszustandes Beziehungen obiger Art ohne Bedeutung zu sein scheinen.

Außerdem war eine Untersuchung der Lumineszenz von Gläsern auch insofern gerechtfertigt, als das bisher über dieses Gebiet vorliegende Tatsachenmaterial trotz seiner Reichhaltigkeit keineswegs auch nur annähernd als abgeschlossen gelten kann.

## *2. Die Lumineszenz der Gläser.*

Fluoreszenz und Phosphoreszenz, hervorgerufen durch sichtbares oder ultraviolettes Licht, Röntgen- oder Kathodenstrahlen, ist an Gläsern häufig beobachtet und beschrieben worden. Am bekanntesten und am meisten untersucht ist die besonders kräftige, grüne Fluoreszenz der uranhaltigen Gläser. Bei verschiedenen anderen Glassorten beobachtete Hartley (3) blaue, blauviolette und hellblaue Fluoreszenz, die Eckert auf Bleigehalt zurückführt.

Von Lommel (4) wird ein Didymglas mit Fluoreszenzmaxima im Grünen und Roten beschrieben. Die grüne Fluoreszenz soll dem Grundglas, die rote dem Didymsilikat zukommen.

Nach Jaeckel (5) fluoreszieren Cer- und Cadmiumgläser rot, ein Samariumglas ebenfalls rot, Vanadinglas grünbraun, angelassene Gelbgläser (CdS-haltig) weißlich, gelb, orange und tiefrot je nach der Absorption für violettes Licht.

Eckert (6) beobachtete, daß geringe Mengen eines 80%igen Cer-Präparates — der Rest bestand aus Lanthan und Didym — bei Alkali und Borsäure enthaltenden Gläsern hellblaue Fluoreszenz hervorrufen. Bei Erregung mit Röntgenstrahlen zeigen diese Gläser lachsrosa Fluoreszenz, die vom Didym herrühren soll.

Gewöhnliche Alkali-Kalk-Gläser besitzen schwachblaue Fluoreszenz, die nach Eckert vielleicht auf Eisengehalt zurückzuführen ist.

Die Phosphoreszenz von 56 optischen Gläsern hat Saegmüller (7) untersucht, ohne jedoch einen Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und den optischen Konstanten oder der Zusammensetzung der Gläser finden zu können. Er stellte dabei nur fest, daß bei den schweren Flintgläsern Phosphoreszenz nicht auftrat. Saegmüller hält es für möglich, daß die Ursache jeder Phosphoreszenz von Gläsern durch die Menge ihrer Verunreinigungen gegeben ist. Nach Eckert widerspricht dem jedoch das Fehlen der Phosphoreszenz bei den Flintgläsern, bei denen die üblichen Verunreinigungen doch sicher auch vorhanden seien.

Kathodolumineszenz bei Gläsern beschreibt Wiedemann (8). Danach zeigen Krongläser grüne Fluoreszenz, Flinte und einige andere Gläser blaue. Schwere Borat- und Silikatgläser, ebenso Phosphatgläser besitzen nur schwache Fluoreszenz. Die Nachleuchtdauer wird durch die Intensität der Vorbestrahlung bestimmt.

Gehrke und Reichenheim (9) führen die grüne Fluoreszenz von Thüringer Glas auf die Wirkung schneller Kathodenstrahlen zurück. Langsame Kathodenstrahlen sollen rote bis violette Fluoreszenz hervorrufen, bei längerer Bestrahlung himmelblaue.

Fast alle diese Beobachtungen sind jedoch an zufällig vorhandenen Glasproben gemacht worden; die genauere chemische Zusammensetzung der Gläser besonders unter Berücksichtigung spurenweise vorhandener Beimengungen ist kaum angegeben worden. Die Untersuchungen waren demnach rein physikalischer Art.

Im Gegensatz dazu beabsichtigten wir, eine gerade in chemischer Hinsicht ausführlichere Untersuchung der Lumineszenz von Gläsern vorzunehmen. Wir beschränkten uns deshalb nicht darauf, lediglich vorhandene, fertige Gläser auf ihre Lumineszenz zu prüfen, sondern unser Ziel war, zunächst selbst lumineszenzfähige Gläser herzustellen, um dann auf Grund der eigenen Herstellung solcher Gläser tiefere Einblicke in das Wesen ihrer Lumineszenz zu gewinnen.

Nebenher sei noch erwähnt, daß die Darstellung lumineszenzfähiger Gläser außer dem rein theoretischen Interesse auch praktische Anwendungsmöglichkeiten besitzt. Die in letzter Zeit immer mehr zunehmende Verwendung von Kathodenstrahloszillographen — sei es für Fernsehversuche oder elektrische Meßzwecke — stellt immer höhere Anforderungen an das Fluoreszenzmaterial und dessen einwandfreie Befestigung in der Braunschen Röhre. Ein im Kathodenstrahl genügend hell fluoreszierendes Glas, aus dem die ganze Röhre angefertigt werden könnte, wäre deshalb die einfachste Lösung dieser Probleme.

## B. Experimenteller Teil.

### a) Allgemeines.

*1. Darstellung lumineszenzfähiger Gläser.*

Die Methode, nach der wir lumineszenzfähige Gläser zu erhalten hofften, ist kurz dadurch charakterisiert, daß wir Gläser unter Zusatz eines lumineszenzfähigen Silikates — eines sogenannten Silikatphosphors — herstellten.

Wir bereiteten zu diesem Zwecke aus möglichst reinen Materialien Ausgangsmischungen von Gläsern bekannter Zusammensetzung. Diese Gläser seien in der Folge als Grundgläser bezeichnet. Zu den Ausgangsmischungen der einzelnen Grundgläser fügten wir eine bestimmte Menge des Silikatphosphors hinzu. Dann wurde bis zur klaren Lösung durchgeschmolzen. Beim Abkühlen

der Schmelze durfte keinerlei Kristallisation eintreten; denn die erstarrten Schmelzen sollten, wie ausdrücklich hervorgehoben sei, vollkommen klare Gläser sein, die den Phosphor als gelösten Bestandteil enthielten. Keinesfalls sollte der Phosphor etwa nur mechanisch vom Glas eingeschlossener Fremdkörper sein.

Gläser, die Phosphore lediglich mechanisch einschließen, sind von Sauvagé (10) und ähnlich von Guntz (11) beschrieben. Um den Unterschied zwischen derartigen Gläsern und den von uns hergestellten klarer hervortreten zu lassen und um zugleich das mit der Herstellung unserer Gläser letzten Endes verfolgte Ziel zu verdeutlichen, sei auf die Gläser nach Sauvagé bzw. Guntz kurz eingegangen.

Man stellt diese Gläser in der Weise her, daß man beliebige Phosphore in Glasschmelzen einrührt, dann aber sofort erkalten läßt, bevor etwa eine Auflösung der Phosphore in den Schmelzen stattgefunden hat. Es entstehen so getrübte Gläser von milchglasartigem Aussehen, die bei geeigneter Bestrahlung je nach der Art des verwendeten Phosphors charakteristische Lumineszenz zeigen.

Die Art der Herstellung der Gläser nach Sauvagé oder Guntz läßt erkennen, daß es sich bei diesen Gläsern keineswegs um einheitliche Gläser handelt, sondern vielmehr um eine Art getrübter Emaillien, bestehend aus der eigentlichen Glasmasse und dem darin eingeschlossenen Phosphor.

Da bei der Herstellung der Gläser ein Auflösen des Phosphors im Schmelzfluß vermieden wird, bleibt die besondere kristalline Struktur des Phosphors und damit auch seine Lumineszenzfähigkeit unverändert erhalten (vgl. die eingangs erwähnten Beziehungen zwischen kristallinem Aufbau und Lumineszenz von Phosphoren). Die Lumineszenzerscheinungen der Gläser nach Sauvagé oder Guntz sind deshalb lediglich diejenigen des strukturell unverändert eingeschlossenen Phosphors. Sie sind insofern im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Lumineszenz von Gläsern ohne Interesse.

Die nach unserer Methode hergestellten Gläser stellen dagegen einheitliche Gläser dar. Der Phosphor wurde im Schmelzfluß klar gelöst und zum Bestandteil der Gläser gemacht. Seine ursprüngliche Struktur wurde dabei naturgemäß weitgehendst verändert. Gerade hierin liegt jedoch die besondere Bedeutung unserer Versuche. Es sollte geprüft werden, ob der Phosphor trotz seiner strukturellen Veränderung in unseren Gläsern als lumineszenzfähiges System, bestehend aus Grundmaterial und aktivierendem Zusatz, vorliegt und als solches den Gläsern besondere Lumineszenzeigenschaften verleiht.

### *2. Lumineszenzfähiges Silikat.*

Die Tatsache, daß der Phosphor bei den nach unserer Methode hergestellten Gläsern gelöster Bestandteil sein sollte, erklärt zugleich, warum wir für unsere Zwecke gerade einen Silikatphosphor verwendeten. In seiner chemischen Eigenschaft als Silikat steht ein solcher Phosphor der Natur der Gläser am nächsten. Es war deshalb zu erwarten, daß er sich in ein Glas einführen ließe, ohne daß dabei dessen Charakter als Glas verändert oder er selbst chemisch zerstört würde.

Wir wählten für unsere Versuche den von Tiede und Gruhl untersuchten Zinksilikat-Phosphor (12). Er enthält als Grundmaterial Zinksilikat, als aktivierendes Metall Mangan. Bei Erregung mit ultraviolettem Licht, Röntgen- oder Kathodenstrahlen besitzt er gewöhnlich gute grüne Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Außer der grün leuchtenden Form existieren noch gelb bis rot leuchtende Modifikationen.

Unter Zugrundelegung der durch die Versuche von Tiede und Gruhl gewonnenen Erfahrung stellten wir uns für unsere Zwecke in Anlehnung an Versuche von H. Traube (13) aus Zinksulfat und Natriumsilikat bei Gegenwart von Mangan grün leuchtenden Zinksilikat-Phosphor her.

### *3. Die weitere Ausgestaltung der Untersuchung.*

Selbst wenn an Gläsern, die man in der auf S. 9 beschriebenen Weise unter Verwendung von Zinksilikat-Phosphor herstellte — sie seien als Zinksilikat-Phosphor enthaltende Gläser bezeichnet —, Lumineszenz auftrat, so konnte damit allein noch nicht als erwiesen gelten, daß diese Lumineszenzerscheinungen von dem in den Gläsern enthaltenen Zinksilikat-Phosphor herrührten.

In erster Linie war in Betracht zu ziehen, daß allein schon die Grundgläser, die wir zur Herstellung der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser benutzten, zufällig Lumineszenz aufweisen konnten und daß deshalb die Lumineszenzerscheinungen der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser lediglich die der Grundgläser sein konnten.

Weiterhin mußte berücksichtigt werden, daß der Zinksilikat-Phosphor aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist, nämlich aus Zinksilikat und Mangansilikat, und daß somit die Möglichkeit bestand, daß nicht der Phosphor in seiner Gesamtheit, sondern nur einer seiner Bestandteile allein die Ursache etwaiger Lumineszenzeffekte der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser war.

Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, außer den Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläsern stets auch die Grundgläser herzustellen und außerdem solche Gläser, die statt des Phosphors nur einen seiner Bestandteile, also Zinksilikat oder Mangansilikat, enthielten. Die Lumineszenz der Grundgläser, der Zinksilikat und der Mangansilikat enthaltenden Gläser mußte dann mit der der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser verglichen werden.

Ausgehend von Grundgläsern verschiedener Zusammensetzung führten wir also jeweils eine Versuchsreihe aus, bestehend aus folgenden Gläsern:

Grundglas,
Grundglas + Zinksilikat-Phosphor,
Grundglas + Zinksilikat,
Grundglas + Mangansilikat.

Das Zinksilikat, das wir zur Herstellung der Zinksilikat enthaltenden Gläser benötigten, gewannen wir in analoger Weise wie den Zinksilikat-Phosphor.

Zur Herstellung der Mangansilikat enthaltenden Gläser wurden die Grundgläser mit einer geringen Menge Mangansulfat eingeschmolzen. Die Menge Mangansulfat wurde so gewählt, daß der Mangangehalt der fertigen Gläser der Größenordnung nach vergleichbar war mit dem der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser. Es handelte sich dabei stets um Mengen von nur wenigen Milligramm Mangansulfat.

Schließlich modifizierten wir unsere Versuche noch in der Weise, daß wir zur Herstellung der Zinksilikat-Phosphor oder Zinksilikat enthaltenden Gläser in einigen Fällen statt fertigen Zinksilikat-Phosphors bzw. Zinksilikats die einzelnen chemischen Bestandteile dieser Körper — Zinkoxyd, Kieselsäure und evtl. Mangansulfat — verwendeten. Die Mengen Zinkoxyd und Kieselsäure, die wir dabei den Grundgläsern zusetzten, standen stets im Molverhältnis 1 : 1. Wir wählten dieses Verhältnis, weil Analysen unseres Zinksilikat-Phosphors sowie Zinksilikats ergeben hatten, daß diese Körper Zinkoxyd und Kieselsäure im Molverhältnis 1 : 1 enthielten.

### *4. Allgemeines zur Herstellung der einzelnen Gläser.*

Das Einschmelzen der einzelnen Glasmischungen geschah je nach der anzuwendenden Temperatur in Porzellantiegeln oder in Schiffchen aus Pythagorasmasse. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement. Als Öfen wurden elektrisch geheizte Tiegel- bzw. Röhrenöfen benutzt. Für Tempera-

turen bis 950° verwendeten wir einen elektrischen Tiegelofen mit einer Heizwicklung aus Chromnickelband. Für Temperaturen bis 1400° stand uns ein Silitstabtiegelofen und ein Silitstabröhrenofen, letzterer mit 6 rings um ein Rohr aus Pythagorasmasse angeordneten Silitstäben, zur Verfügung. Temperaturen von 1400—1500° erzielten wir mit einem Kohlerohrkurzschlußofen, der mit Wechselstrom von 5 bis 8 Volt und 250 bis 300 Amp. betrieben wurde. Zum Schutz gegen Oxydation war in das Kohlerohr des Ofens ein Rohr aus K-Masse geschoben, das nach jeder Seite etwa 15 cm herausragte und mit Asbestwatte an den Enden des Kohlerohrs eingedichtet war. Nach außen wurde das Kohlerohr durch eine Rußpackung geschützt. Der Ofen hatte bei einer Länge des Kohlerohrs von 65 cm einen wirksamen Heizraum von ca. 10 cm Länge.

Die Öfen wurden zunächst auf die jeweils gewünschte Temperatur gebracht; bei den Röhrenöfen wurden dann die Schiffchen mit der Glasmischung von den Enden der Rohre so langsam nach der Mitte geschoben, daß das anfänglich ziemlich starke Schäumen der Schmelzen in mäßigen Grenzen blieb. Bei den Schmelzen, die bei der hohen Temperatur des Kohlerohrofens vorgenommen wurden, glühten wir die Glasmischungen im Silitstabofen bei 1100° bis 1300° vor.

Die Glasmischungen, die in Tiegelöfen eingeschmolzen wurden, erhitzten wir vorher mit einem kräftigen Teklubrenner. Erst wenn das Schäumen nachgelassen hatte, wurden sie in den Ofen gebracht. Auf diese Art wurde eine Verunreinigung der Öfenräume durch Schmelzenbestandteile vermieden und so ein für phosphoreszenzchemische Untersuchungen unbedingt erforderliches sauberes Arbeiten gewährleistet.

Alle Glasmischungen wurden, wenn sie geschmolzen waren, noch 20 bis 30 Minuten zum Klarschmelzen im Ofen gelassen; dann wurde so schnell wie möglich herausgezogen und die Schmelze auf Eisenblech gegossen. In Fällen, wo diese so zähflüssig war, daß sie sich nicht mehr gießen ließ, wurde sie im Schiffchen oder Tiegel ohne besonderen Wärmeschutz erkalten gelassen.

## b) Spezielle Versuche.

### *1. Übersicht über die ausgeführten Versuche.*

Es wurden 5 vollständige Versuchsreihen in der auf S. 12 angegebenen Art ausgeführt. Als Grundgläser benutzten wir ein für ultraviolettes Licht extrem durchlässiges Calciumfluorid-Borsäure-

Glas nach Fritsch (14), ein leicht schmelzbares Boratglas nach Sauvagé (10), ein Bleiglas, ein Kali- und ein Natron-Kalkglas.

Im Zusammenhang mit dem Boratglas nach Sauvagé untersuchten wir glasiges Calcium- und Zinkborat.

Abschließend stellten wir in Einzelversuchen einige Gläser verschiedener Zusammensetzung her, die lediglich zur Kontrolle der übrigen gewonnenen Ergebnisse dienen sollten.

### *2. Ausführliche Beschreibung der einzelnen Versuche.*

#### *a)* Calciumfluorid-Borsäure-Gläser.

(Gläser Nr. 1—6.)

Zur Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuchsreihe gingen wir von einem Glas aus, das man nach Fritsch (14) durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Calciumfluorid und 2 Teilen Borsäure erhält.

Das Grundglas (Nr. 1) stellten wir aus

1,7 g $CaF_2$ (Kahlbaum, reinst)

3,4 g $B_2O_3$ (Kahlbaum, Borsäure geschmolzen und gepulvert)

her. Zur Herstellung der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser Nr. 2 und 3, der Zinksilikat enthaltenden Gläser Nr. 4 und 5 und des manganhaltigen Glases Nr. 6 wurde ebenfalls stets eine Mischung aus 1,7 g $CaF_2$ und 3,4 g $B_2O_3$ benutzt. Im einzelnen wurden folgende Mengen Zinksilikat-Phosphor, Zinksilikat und Mangansulfat zugesetzt:

Zur Herstellung des Glases

Nr. 2: 5 g Zinksilikat-Phosphor (fertiges Präparat)

Nr. 3: 2,9 g ZnO, 2,1 g $SiO_2$, 22 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (5 g Zinksilikat-Phosphor in Form seiner chem. Bestandteile)

Nr. 4: 5 g Zinksilikat (fertiges Präparat)

Nr. 5: 2,9 g ZnO, 2,1 g $SiO_2$ (5 g Zinksilikat in Form seiner chem. Bestandteile)

Nr. 6: 30 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$.

Die Herstellungstemperatur betrug für Glas Nr. 1 und 6 1100°, für die übrigen Gläser 1250°. Sämtliche Glasmischungen wurden in Schiffchen aus Pythagorasmasse eingeschmolzen.

Tabelle 1 enthält die an den Gläsern beobachteten Lumineszenzeffekte. Man erkennt, daß die Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser und das manganhaltige Glas im Gegensatz zum Grundglas Lumineszenz aufweisen. Die Zinksilikat enthaltenden Gläser sind ebenso wie das Grundglas nicht lumineszenzfähig.

**Tabelle 1.**

**(Calciumfluorid-Borsäure-Gläser)**

| Nr. | Art der Gläser | Eisenbogen | | Kathodenstrahlen | Röntgenstrahlen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluoresz | Phosphoresz. | | |
| 1 | Grundglas | — | — | — | — |
| 2 | Zinksilikat-Phosphor enthaltende Gläser | — | — | rötlich-gelbe Fluoresz., etwas Nachleuchten | — |
| 3 | | — | — | rötlich-gelbe Fluoresz. kein Nachleuchten | — |
| 4 | Zinksilikat enthaltende Gläser | — | — | — | — |
| 5 | | — | — | — | — |
| 6 | Manganhaltiges Glas | geringe gelbe | — | rötlich-gelbe Fluoresz., kein Nachleuchten | — |

In theoretischer Beziehung bleibe dieses Ergebnis vorläufig unerörtert. Eine zusammenfassende Diskussion unserer Versuchsergebnisse sei nach Beschreibung sämtlicher ausgeführter Versuche vorgenommen.

### $\beta$) Leicht schmelzbare Boratgläser.

(Gläser Nr. 7 bis 12.)

Als Grundglas wurde ein leicht schmelzbares Boratglas nach Sauvagé (10) benutzt, bestehend aus

20,5% $B_2O_3$
13 % CaO
28 % Borax (wasserfrei)
20,5% ZnO
18 % Natriumsilikat.

Das Grundglas Nr. 7 wurde aus

0,8 g $B_2O_3$ (Reinheitsgrad wie bei Nr. 1)
0,9 g $CaCO_3$ (z. A.)
0,8 g Zinkoxyd (purissimum)
2,1 g Borax (kristall. DAB 6)
0,7 g Natriumsilikat (Kahlbaum krist.)

hergestellt.

Die Mischung wurde im unglasierten Porzellantiegel über einem Teklu eingeschmolzen. Da die Masse infolge $CO_2$- und Wasserdampfentwicklung stark schäumt, geschah das Einschmelzen in

einzelnen kleinen Portionen. Nachdem alles eingetragen war, wurde bei 950° klargeschmolzen.

In derselben Weise wurden die Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser Nr. 8 und 9, die Zinksilikat enthaltenden Gläser Nr. 10 und 11 und das manganhaltige Glas Nr. 12 hergestellt. Lediglich die Temperatur, bei der klargeschmolzen wurde, betrug bei den Gläsern Nr. 9 und 11 1050° statt 950° bei den übrigen Gläsern.

Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Gläser ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.

| | | |
|---|---|---|
| Glas Nr. 8: | Ausgangsmischung wie bei Nr. 7 | + 0,5 g Zinksilikat-Phosphor |
| Glas Nr. 9: | | + 0,6 g ZnO, 0,4 g $SiO_2$, 4 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ |
| Glas Nr. 10: | | + 0,5 g Zinksilikat |
| Glas Nr. 11: | | + 0,6 g ZnO, 0,4 g $SiO_2$ |
| Glas Nr. 12: | | + 4 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$. |

Die an den Gläsern beobachteten Lumineszenzerscheinungen, die in Tabelle 2 wiedergegeben sind, stimmen im wesentlichen mit denen der Calciumfluorid-Borsäure-Gläser überein, so daß das über die Lumineszenz dieser Gläser Gesagte auch hier gilt.

**Tabelle 2.**
**(Leicht schmelzbare Boratgläser)**

| Nr. | Art der Gläser | Eisenbogen | | Kathodenstrahlen | Röntgenstrahlen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluoresz. | Phosphoresz. | | |
| 7 | Grundglas | — | — | — | — |
| 8 | Zinksilikat-Phosphor enthaltende Gläser | — | — | gelblich-rote Fluoresz., geringes Nachleuchten | — |
| 9 | | — | — | gelblich-rote Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 10 | Zinksilikat enthaltende Gläser | — | — | — | — |
| 11 | | — | — | — | — |
| 12 | Manganhaltiges Glas | geringe gelbe | — | rötlich-gelbe Fluoresz., sehr geringes Nachleuchten | — |

### γ) Glasiges Calcium- und Zinkborat.

Da das Glas nach Sauvagé, das wir zur Ausführung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchsreihe benutzten, zu einem großen Teil aus Calcium- und Zinkborat bestand, war es naheliegend, diese Verbindungen speziell in glasiger Form auf ihre

Lumineszenzfähigkeit zu prüfen. Besonders interessierte, ob glasiges Calcium- und Zinkborat durch Zusatz geringer Mengen Mangansalz zu lumineszenzfähigen Systemen ausgestaltet werden könnten.

Um eine Entscheidung darüber zu treffen, wurden Gemische aus

0,9 g CaO und 3,4 g $B_2O_3$

sowie aus

3,2 g ZnO und 1,8 g $B_2O_3$

einmal ohne Manganzusatz, dann mit 20 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in Schiffchen aus Pythagorasmasse bei 1200° bis 1300° eingeschmolzen. Die Schmelzen erstarrten glasklar.

Bei diesen Versuchen erwies sich die Verwendung von Pythagorasmasse als Gefäßmaterial als unbedingt notwendig, da Porzellan von den Schmelzen stark angegriffen wurde und diese so verunreinigt wurden, daß die Erzielung glasiger Produkte unmöglich war.

Weder das manganfreie Calcium- noch Zinkborat zeigte bei Erregung mit UV-Licht oder Röntgenstrahlen irgendwelche Lumineszenzeffekte. Auch Kathodenstrahlen riefen praktisch keine Lumineszenz hervor. Dagegen besaßen die manganhaltigen Präparate deutlich rötlich-gelbe Kathodolumineszenz. Das manganhaltige Calciumborat zeigte außerdem eine geringe rötlich-gelbe Photolumineszenz. Röntgenolumineszenz wurde auch bei den manganhaltigen Präparaten nicht beobachtet.

Beachtung verdient die Tatsache, daß die Lumineszenzerscheinungen des manganhaltigen Calciumborates dieselben sind wie die der manganhaltigen Gläser nach Sauvagé und nach Fritsch (Nr. 12 und 6) und daß das manganhaltige Zinkborat ebenso wie das manganhaltige Glas nach Sauvagé (Nr. 12) rötlich-gelbe Kathodolumineszenz besitzt. Es wird später darauf noch einzugehen sein.

### δ) Bleigläser.

(Gläser Nr. 13 bis 16.)

Die folgenden Versuche erstreckten sich auf Bleigläser. Das Grundglas Nr. 13 bestand aus

47% $SiO_2$
38% PbO
12% $K_2O$
4% Borax (wasserfrei).

Die Ausgangsmischung von

4,8 g Quarzsand (Kahlbaum, f. analyt. Zwecke)
3,9 g PbO (DAB 6)
1,8 g $K_2CO_3$ (DAB 6)
0,8 g Borax, krist. (DAB 6)

wurde im Schiffchen aus Pythagorasmasse bei 1400° eingeschmolzen.

Zur Herstellung des Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Glases Nr. 14 gingen wir von der halben Menge der obigen Ausgangsmischung aus und fügten 5 g fertigen Zinksilikat-Phosphor hinzu. Eingeschmolzen wurde bei 1450° bis 1500°.

Das Zinksilikat enthaltende Glas Nr. 15 wurde ebenso hergestellt wie das Zinksilikat-Phosphor enthaltende Glas. Sein Gehalt an Zinksilikat (als fertiges Präparat zugesetzt) war derselbe wie der des Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Glases an Zinksilikat-Phosphor.

Glas Nr. 16 ist ein manganhaltiges Bleiglas. Sein Boraxgehalt ist etwas höher als der des Grundglases Nr. 13. Statt 0,8 g Borax · 10 $H_2O$ wurden bei sonst gleicher Ausgangsmischung wie dort 1,3 g Borax · 10 $H_2O$ angewendet. Der Zusatz an Mangansulfat betrug 22 mg. Die Herstellung des Glases Nr. 16 geschah in derselben Weise wie die des Glases Nr. 13.

Die Lumineszenz der Gläser Nr. 13 bis 16 zeigt die Tabelle 3. Das Grundglas Nr. 13 besaß bereits blaue Photo- und Kathodolumineszenz. Das Zinksilikat-Phosphor enthaltende Glas unterschied sich jedoch von ihm, indem es rosa-gelbe Lumineszenz zeigte. Das zinksilikat- und das manganhaltige Glas wiesen wiederum die gleichen Lumineszenzeffekte auf wie das Grundglas.

**Tabelle 3.**
**(Bleigläser)**

| Nr. | Art der Gläser | Eisenbogen | | Kathodenstrahlen | Röntgenstrahlen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluoresz. | Phosphoresz. | | |
| 13 | Grundglas | blau | — | blaue Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 14 | Zinksilikat-Phosphor enthaltendes Glas | geringe gelbe | — | rosa-gelbe Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 15 | Zinksilikat enthaltendes Glas | blau | — | blaue Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 16 | Manganhaltiges Glas | blau | — | blaue Fluoresz., kein Nachleuchten | — |

### ε) Kali- und Natron-Kalkgläser.

(Gläser Nr. 17 bis 20 und 17a bis 20a.)

Die Zusammensetzung des Grundglases Nr. 17 der Kali-Kalkgläser betrug

62% $SiO_2$
24% $K_2O$
14% CaO.

Als Ausgangsmischung wurden benutzt

3,1 g Quarzsand (für analyt. Zwecke)
1,8 g $K_2CO_3$ (DAB 6)
1,3 g $CaCO_3$ (z. A.).

Aus einer Ausgangsmischung derselben Zusammensetzung wurden das Zinksilikat-Phosphor enthaltende Glas Nr. 18, das Zinksilikat enthaltende Glas Nr. 19 und das manganhaltige Glas Nr. 20 hergestellt. Zinksilikat-Phosphor und Zinksilikat wurden in Form ihrer chemischen Bestandteile zugesetzt, und zwar in folgenden Mengen:

Zinksilikat-Phosphor: 2,3 g ZnO, 1,7 g $SiO_2$, 18 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$

Zinksilikat: 2,3 g ZnO, 1,7 g $SiO_2$.

Zur Herstellung des manganhaltigen Glases wurden 18 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ verwendet.

Das Grundglas Nr. 17a der Natron-Kalkgläser, das aus

77% $SiO_2$
16% $Na_2O$
7% CaO bestand, stellten wir aus
7,7 g Quarzsand (f. analyt. Zwecke)
2,7 g $Na_2CO_3$ (entwäss., puriss.)
1,3 g $CaCO_3$ (z. A.) her.

Zur Herstellung der Zinksilikat-Phosphor und Zinksilikat enthaltenden Gläser Nr. 18a bzw. 19a wurden halb so große Ausgangsmengen wie oben angewendet und der Phosphor bzw. das Zinksilikat in Form ihrer chemischen Bestandteile zugesetzt. Die Zusatzmengen betrugen:

Zinksilikat-Phosphor: 0,85 g $SiO_2$, 1,15 g ZnO, 9 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$
Zinksilikat: 0,85 g $SiO_2$, 1,15 g ZnO.

Das manganhaltige Glas Nr. 20a stellten wir aus einer gleichen Ausgangsmischung her, wie wir sie zur Herstellung des Grundglases Nr. 17a benutzten, und fügten 9 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ hinzu.

Die Gläser beider Versuchsreihen wurden in Schiffchen aus Pythagorasmasse bei 1450° bis 1500° eingeschmolzen.

Die Lumineszenzerscheinungen entsprechender Kali- und Natron-Kalkgläser stimmten vollkommen überein, so daß sie in einer Tabelle (4) zusammengefaßt werden können.

**Tabelle 4.**
**(Kali- und Natron-Kalkgläser)**

| Nr. | Art der Gläser | Eisenbogen | | Kathodenstrahlen | Röntgenstrahlen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluoresz. | Phosphoresz. | | |
| 17/17a | Grundgläser | — | — | blaue Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 18/18a | Zinksilikat-Phosphor enthaltende Gläser | sehr geringe gelbe | — | hellgelbe Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 19/19a | Zinksilikat enthaltende Gläser | — | — | blaue Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 20/20a | Manganhaltige Gläser | — | — | grüne Fluoresz., etwas Nachleuchten | — |

Aus vorstehender Tabelle ist zu ersehen, daß die Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser Nr. 18 und 18a und die manganhaltigen Gläser 20 und 20a andersfarbene Lumineszenz besitzen als die Grundgläser Nr. 17 und 17a. Die Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser unterscheiden sich ihrerseits wiederum in der Farbe ihrer Lumineszenz von den manganhaltigen Gläsern. Die Zinksilikat enthaltenden Gläser Nr. 19 und 19a weisen dieselbe Lumineszenz auf wie die Grundgläser.

### ζ) Verschiedene Gläser.

Im folgenden seien Versuche mit einzelnen Gläsern mitgeteilt, die als Stichproben zu werten sind. Wir führten nicht mehr, wie es vorher geschah, eine vollständige Versuchsreihe aus, sondern stellten in Einzelversuchen Gläser verschiedener Zusammensetzung her, die entweder ohne besondere Zusätze oder unter Zusatz von Mangansulfat oder Zinksilikat-Phosphor eingeschmolzen wurden.

*Glas Nr. 21* war ein boraxhaltiges Kali-Kalkglas mit

73% $SiO_2$
9% CaO
11% $K_2O$
7% Borax.

Der Zusammensetzung entsprechende Mengen $SiO_2$, $K_2CO_3$, $CaCO_3$ und Borax wurden im Porzellantiegel bei 1350° eingeschmolzen.

*Glas Nr. 22* war ebenfalls ein boraxhaltiges Kali-Kalkglas, dem aber ZnO, $SiO_2$ und $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$, also Zinksilikat-Phosphor in Form seiner chemischen Bestandteile, zugesetzt wurde.

Zu seiner Herstellung wurden

| | | |
|---|---|---|
| 4,9 g Quarzsand<br>0,9 g $CaCO_3$<br>0,9 g $K_2CO_3$<br>0,7 g Borax $\cdot$ 10 $H_2O$<br>2,9 g ZnO<br>2,1 g $SiO_2$<br>22,0 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ | entsprechend | 43% $SiO_2$<br>4% CaO<br>5% $K_2O$<br>3% Borax<br>44% Zinksilikat-Phosphor |

bei 1450° bis 1500° eingeschmolzen.

*Glas Nr. 23* war ein Zinksilikat-Phosphor enthaltendes Glas und bestand aus

20% $SiO_2$
15% $B_2O_3$
10% $Al_2O_3$
5% $Na_2O$
50% Zinksilikat-Phosphor.

Eine der Zusammensetzung entsprechende Ausgangsmischung wurde bei 1450° bis 1500° eingeschmolzen. Der Zinksilikat-Phosphor wurde als fertiges Präparat zugesetzt.

*Glas Nr. 24* war ein alkalifreies Glas, bestehend aus

66% $SiO_2$
9% $Al_2O_3$
26% CaO.

Eine passend gewählte Ausgangsmischung wurde bei 1500° eingeschmolzen.

*Glas Nr. 25* war ein Barytglas und enthielt

47% $SiO_2$
39% BaO
14% CaO.

Die Herstellung erfolgte wie bei Glas Nr. 24.

*Glas Nr. 26* war ein zinkoxydhaltiges Glas mit

68% $SiO_2$
18% ZnO
14% $Na_2O$.

Da dieses Glas bereits das Grundmaterial des Zinksilikat-Phosphors (Zinksilikat) enthielt, versetzten wir es mit Mangansulfat, um zu prüfen, ob es dann die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser zeigen würde.

Es wurde bei 1450° bis 1500° aus

6,8 g Quarzsand
1,8 g Zinkoxyd
2,4 g $Na_2CO_3$
11 mg $MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$ hergestellt.

Tabelle 5 enthält die Lumineszenzerscheinungen der Gläser Nr. 21 bis 26.

**Tabelle 5.**

**(Einzelversuche)**

| Nr. | Art der Gläser | Eisenbogen | | Kathodenstrahlen | Röntgenstrahlen |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fluoresz. | Phosphoresz. | | |
| 21 | Boraxhaltiges Kali-Kalkglas ohne besonderen Zusatz | — | — | blaue Fluoresz., etwas Nachleuchten | — |
| 22 | Boraxhaltiges Kali-Kalkglas + Zinksilikat-Phosphor | geringe gelbe | — | hellgelbe Fluoresz., starkes Nachleuchten | — |
| 23 | Kalkfreies Glas + Zinksilikat-Phosphor | — | — | gelbe Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 24 | Alkalifreies Glas ohne besonderen Zusatz | blaue | — | blaue Fluoresz., kein Nachleuchten | — |
| 25 | Barytglas ohne besonderen Zusatz | blaue | — | blaue Fluoresz., sehr geringes Nachleuchten | sehr geringe grünlichweiße Fluoresz. |
| 26 | Zinkglas + Manganzusatz (Zinksilikat-Phosphor enthaltendes Glas) | geringe gelbe | — | hellgelbe Fluoresz., starkes Nachleuchten | geringe fahle Fluoresz. |

## C. Theoretischer Teil.

Wir haben im Anschluß an die ausführliche Beschreibung der einzelnen Versuchsreihen jeweils eine Zusammenstellung der an den Gläsern beobachteten Lumineszenzerscheinungen vorgenommen und haben ferner innerhalb einer jeden Versuchsreihe die zinksilikat-phosphor-, zinksilikat- und manganhaltigen Gläser mit dem Grundglas hinsichtlich ihrer Lumineszenz verglichen. Diese Einzelergebnisse lassen sich in folgender Form kurz zusammenfassen:

Alle Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser unterscheiden sich in der Lumineszenz von ihren Grundgläsern, indem sie entweder im Gegensatz zu diesen überhaupt Lumineszenz aufweisen oder aber, falls die Grundgläser bereits lumineszenzfähig waren, andersfarbene Lumineszenz besitzen als diese.

Für die Mehrzahl der manganhaltigen Gläser gilt dasselbe; doch zeigt ein manganhaltiges Glas (Bleiglas Nr. 16) dieselben Lumineszenzerscheinungen wie sein Grundglas (Bleiglas Nr. 13).

Alle Gläser schließlich, die reines, also ohne das phosphorogene Mangan präpariertes Zinksilikat enthalten, gleichen in der Lumineszenz vollkommen ihren Grundgläsern.

An dieser kurzen Zusammenfassung interessiert zunächst die Tatsache, daß alle Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser andere Lumineszenzeigenschaften besitzen als ihre Grundgläser. Sie besagt, daß es ganz allgemein möglich war, durch Einführung von Zinksilikat-Phosphor in die Grundgläser zu Gläsern mit besonderen Lumineszenzeigenschaften zu gelangen.

Außer durch Zusatz von Zinksilikat-Phosphor konnten auch durch Manganzusatz wenigstens in der Mehrzahl der Fälle Gläser mit besonderer Lumineszenz erhalten werden; denn, wie ebenfalls aus der obigen kurzen Zusammenfassung hervorgeht, unterschied sich auch die Mehrzahl der manganhaltigen Gläser in der Lumineszenz von ihren Grundgläsern.

Schließlich ist aus der Tatsache, daß alle reines Zinksilikat enthaltenden Gläser in der Lumineszenz ihren Grundgläsern glichen, zu ersehen, daß Zusatz von Zinksilikat zu den Grundgläsern in keinem Fall Gläser mit besonderen Lumineszenzeigenschaften lieferte.

Es entsteht nunmehr die Frage, ob man entsprechend dem auf S. 10 gekennzeichneten Ziel unserer Versuche die besondere, auf den Zinksilikat-Phosphor zurückzuführende Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser in der Weise erklären

kann, daß der Phosphor in diesen Gläsern als lumineszenzfähiges System Zinksilikat/Mn vorliegt und als solches der eigentliche Träger der Lumineszenz dieser Gläser ist. Eine eingehende kritische Betrachtung unserer Versuchsergebnisse läßt erkennen, daß eine derartige Erklärung berechtigt ist.

*1. Die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser in Abhängigkeit von dem Phosphor in seiner Gesamtheit.*

Für die Gültigkeit der Auffassung, ein lumineszenzfähiges System Zinksilikat/Mn als Ursache der Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser anzusehen, spricht in erster Linie die Tatsache, daß die Lumineszenz dieser Gläser durch den Zinksilikat-Phosphor in seiner Gesamtheit, d. h. durch Zinksilikat und Mangan bedingt ist. Aus dem für das Auftreten der Lumineszenz notwendigen gleichzeitigen Vorhandensein von Zinksilikat und Mangan muß man als besonders naheliegend folgern, daß diese Stoffe auch in den Gläsern zu einem lumineszenzfähigen System Zinksilikat/Mn verknüpft sind.

Der Nachweis, daß in der Tat weder allein das Zinksilikat noch das Mangan des Phosphors als Ursache der Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser gelten kann, ist leicht erbracht.

Vom Zinksilikat allein kann die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser nicht herrühren, weil, wie bereits erwähnt, das Zinksilikat im Gegensatz zum Zinksilikat-Phosphor mit den Grundgläsern niemals Gläser mit besonderer Lumineszenz lieferte.

Durch Zusatz von Mangan zu den Grundgläsern entstanden zwar — mit einer Ausnahme — Gläser, die besondere Lumineszenzeffekte aufwiesen. Die Möglichkeit, daß die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser lediglich vom Mangan des Phosphors herrührt, ist jedoch ausgeschlossen; denn hätte nur das Mangan des Zinksilikat-Phosphors diese Lumineszenz hervorgerufen, so müßte jedes Zinksilikat-Phosphor enthaltende Glas mit dem entsprechenden, von demselben Grundglas stammenden manganhaltigen Glas in der Lumineszenz vollständig übereinstimmen. Um zu zeigen, daß dies nicht der Fall war, braucht nur der besonders charakteristische Unterschied in der Lumineszenzfarbe angeführt zu werden, der zwischen dem Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Glas Nr. 18 und dem entsprechenden manganhaltigen Glas Nr. 20 sowie zwischen dem Zinksilikat-Phosphor enthalten-

den Glas Nr 18a und dem entsprechenden manganhaltigen Glas Nr. 20a besteht. Nimmt man außerdem hinzu, daß Zusatz von Zinksilikat-Phosphor zum Grundglas Nr. 13 (Bleiglas) ein Glas mit besonderen Lumineszenzeigenschaften lieferte, während das aus demselben Grundglas hergestellte manganhaltige Glas Nr. 16 lediglich dieselben Lumineszenzeffekte aufwies wie das Grundglas, so erkennt man, daß man die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser unmöglich allein auf das Mangan des Phosphors zurückführen kann.

### *2. Die Lumineszenzfarbe der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser.*

Ist ein lumineszenzfähiges System Zinksilikat/Mn die Ursache der Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser, so muß, da die Lumineszenz aller dieser Gläser in diesem lumineszenzfähigen System eine gemeinsame Ursache hat, die Lumineszenzfarbe bei allen Gläsern zum mindesten annähernd dieselbe sein. Daß diese Forderung erfüllt ist, lehrt eine Betrachtung der Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser an Hand der Tabellen 1 bis 5.

Alle Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser leuchten mit rötlich-gelber bis hellgelber, im Grundton gelber Farbe; lediglich die Gläser nach Sauvagé Nr. 8 und 9, die gelblich-rote Lumineszenz besitzen, weichen in der Lumineszenzfarbe etwas von den übrigen Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläsern ab.

Es bleibe an dieser Stelle unerörtert, warum die Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser nicht vollkommen gleichfarbene Lumineszenz zeigen, und ferner auch, warum sie mit gelber und nicht ebenso wie der zu ihrer Herstellung benutzte Zinksilikat-Phosphor mit grüner Farbe leuchten. Wir werden später darauf zurückkommen.

### *3. Die Lumineszenz der manganhaltigen und der Zinksilikat enthaltenden Gläser.*

Wie bereits erwähnt, konnten außer durch Einführung von Zinksilikat-Phosphor auch durch Einführung von Mangan in die verschiedenen Grundgläser Gläser mit besonderer Lumineszenz gewonnen werden. Während jedoch Einführung von Zinksilikat-Phosphor stets Gläser mit besonderer Lumineszenz lieferte, blieb eingeführtes Mangansalz bei e i n e m Grundglas ohne Wirkung.

Diejenigen manganhaltigen Gläser, die ihrem Mangangehalt besondere Lumineszenz verdanken, sind die Gläser Nr. 6, 12, 20, 20a. Das Glas, das trotz seines Mangangehaltes keine anderen Lumineszenzerscheinungen aufweist als sein Grundglas, ist das manganhaltige Bleiglas Nr. 16.

Wie ebenfalls bereits erwähnt, erhielten wir durch Zusatz von Zinksilikat zu den verschiedenen Grundgläsern niemals Gläser mit besonderer Lumineszenz.

Eine Erklärung sowohl für das Auftreten besonderer Lumineszenz bei den Gläsern Nr. 6, 12, 20, 20a sowie für das Ausbleiben besonderer Lumineszenzeffekte an dem manganhaltigen Bleiglas Nr. 16 und an allen Zinksilikat enthaltenden Gläsern ergibt sich in zwangloser Weise aus einer Verallgemeinerung der für die Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser gegebenen Deutung. Man muß hierin eine weitere Bestätigung dieser Deutung erblicken.

Eine Verallgemeinerung der Deutung der Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser führt zu der Auffassung, daß die Lumineszenz von Gläsern ganz allgemein von lumineszenzfähigen Systemen herrührt, die, Phosphoren entsprechend, aus einem Grundmaterial (einer chemischen Verbindung) und dem passenden aktivierenden Zusatz (einer geringen Beimengung einer Fremdsubstanz) bestehen.

Im Sinne einer solchen Auffassung findet das Auftreten besonderer Lumineszenz bei Gläsern nach Manganzusatz — und zwar nach Zusatz geringer Mengen Mangan, so wie sie bei unseren Versuchen verwendet wurden — eine einfache Erklärung. Man muß sich in diesen Gläsern lumineszenzfähige Systeme entstanden denken, indem das Mangan, als aktivierender Zusatz wirkend (daher Zusatz einer geringen Menge Mangansalz), mit geeigneten, als Grundmaterialien dienenden Bestandteilen der Gläser zusammentrat.

Weiterhin wird verständlich, wenn ein Glas trotz Manganzusatz keine besondere Lumineszenz aufweist. Das Ausbleiben besonderer Lumineszenz kann zwanglos darauf zurückgeführt werden, daß das betreffende Glas keine als Grundmaterialien geeignete, d. h. keine durch Mangan aktivierbaren Bestandteile enthält, so daß kein lumineszenzfähiges System im Glas entstehen kann.

In ähnlicher Weise wie das Ausbleiben besonderer Lumineszenz bei Gläsern mit Manganzusatz erklärt sich schließlich auch das Ausbleiben besonderer Lumineszenz nach Zusatz von Zinksilikat zu Gläsern. Da mit dem Zinksilikat nur das Grundmaterial eines lumineszenzfähigen Systems, nicht aber zugleich der passende

aktivierende Zusatz in die Gläser eingeführt wird, kann man die Bildung eines solchen Systems und damit ein Auftreten von Lumineszenz an den Gläsern nicht erwarten, es sei denn, daß sich ein zum Zinksilikat passender aktivierender Zusatz — in erster Linie Mangan — zufällig im Glas vorfindet.

Im einzelnen ist zu dem über die Lumineszenz von manganhaltigen Gläsern Ausgeführten noch folgendes zu bemerken:

### Die manganhaltigen Gläser Nr. 6 und 12.

Die Erklärung, die wir für das Auftreten besonderer Lumineszenz bei Gläsern nach Manganzusatz gaben, und die auf unsere manganhaltigen Gläser Nr. 6, 12, 20, 20a anzuwenden ist, findet eine experimentelle Bestätigung durch unsere Versuche über glasiges Calcium- und Zinkborat. Diese Versuche geben unmittelbar Auskunft darüber, welche lumineszenzfähigen Systeme die Lumineszenz der manganhaltigen Gläser nach Fritsch und nach Sauvagé (Nr. 6 bzw. Nr. 12) verursacht haben.

Wie wir zeigen konnten (S. 16/17), lassen sich glasiges Calcium- und Zinkborat durch Zusatz von Mangan zu lumineszenzfähigen Systemen ausgestalten. Das System Calciumborat/Mn besitzt dieselben Lumineszenzerscheinungen wie das manganhaltige Glas nach Fritsch und das nach Sauvagé, nämlich rötlich-gelbe Photo- und Kathodolumineszenz. Das System Zinkborat/Mn zeigt ebenso wie das manganhaltige Glas nach Sauvagé rötlich-gelbe Kathodolumineszenz. Da das Glas nach Fritsch seiner Herstellung nach Calciumborat, das Glas nach Sauvagé Calciumborat und Zinkborat enthält, kann als Ursache der Lumineszenz des manganhaltigen Glases nach Fritsch das lumineszenzfähige System Calciumborat/Mn, als Ursache der Lumineszenz des manganhaltigen Glases nach Sauvagé ein Gemisch der lumineszenzfähigen Systeme Calciumborat/Mn und Zinkborat/Mn gelten.

An dieser Stelle seien kurz noch einige Versuche erwähnt, die eine Weiterführung und zugleich eine Bestätigung unserer Versuche mit manganhaltigen Gläsern darstellten. Da sich diese Versuche in der Ausführung eng an jene mit manganhaltigen Gläsern anschlossen, war eine ausführliche Beschreibung im experimentellen Teil unnötig.

Wir stellten in derselben Weise, wie wir das manganhaltige Glas nach Sauvagé gewannen, ein entsprechend zusammengesetztes kupferhaltiges Glas her (Zusatz 3 mg $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$). Das fertige Glas besaß blaugrüne Kathodolumineszenz. In der auf S. 16 beschriebenen Art stellten wir nunmehr kupferhaltiges Calcium-

und Zinkborat dar. Das kupferhaltige Calciumborat zeigte blaue, das kupferhaltige Zinkborat grüne Kathodolumineszenz.

Analog zur Deutung der Lumineszenz des manganhaltigen Glases nach Sauvagé läßt sich somit die Lumineszenz des kupferhaltigen Glases nach Sauvagé auf ein Gemisch der lumineszenzfähigen Systeme Calciumborat/Cu und Zinkborat/Cu zurückführen.

Das manganhaltige Glas Nr 16.

Wir erklärten das Ausbleiben besonderer Lumineszenzeffekte bei Gläsern, denen man ein Mangansalz zusetzt, ganz allgemein damit, daß in den Gläsern keine durch Mangan aktivierbaren Bestandteile vorhanden sind, und daß sich deshalb keine lumineszenzfähigen Systeme bilden konnten.

Eine derartige Erklärung kann ohne Bedenken auf solche manganhaltigen Gläser angewendet werden, die überhaupt keine Lumineszenz besitzen. Bei manganhaltigen Gläsern, die wie das manganhaltige Glas Nr. 16 an sich Lumineszenz aufweisen, nur eben nicht andere, als sie ohne ihren Mangangehalt besitzen, und deren Lumineszenz man also nicht mit ihrem Mangangehalt von vornherein in Zusammenhang bringen kann, ist folgendes in Betracht zu ziehen.

In diesen Gläsern können sehr wohl durch Mangan aktivierbare Bestandteile enthalten sein, und es können sich auch lumineszenzfähige Systeme gebildet haben, ohne daß deshalb aber besondere Lumineszenzeffekte in Erscheinung zu treten brauchen; denn es besteht die Möglichkeit, daß die in den Gläsern entstandenen lumineszenzfähigen Systeme den Gläsern zufällig dieselben Lumineszenzeigenschaften verleihen, wie sie die Gläser bereits ohne einen Mangangehalt besitzen.

Wir glauben jedoch annehmen zu dürfen, daß das Mangan in unserem manganhaltigen Glas Nr. 16 in der Tat kein lumineszenzfähiges System gebildet hat, da wir feststellen konnten, daß der Hauptbestandteil dieses Glases, das Bleisilikat, durch Mangan nicht aktivierbar ist.

*4. Die Lumineszenz der Grundgläser sowie der ohne besondere Zusätze hergestellten Gläser Nr. 21, 24, 25.*

Bezüglich der Lumineszenz, die an der Mehrzahl der Grundgläser sowie an den ebenfalls ohne besondere Zusätze hergestellten Gläsern Nr. 21, 24, 25 (Tab. 5) beobachtet wurde, sei nur kurz erwähnt, daß sie sich im Sinne der ganz allgemein für die Lu-

mineszenz von Gläsern gegebenen Erklärung auf lumineszenzfähige Systeme zurückführen läßt, deren Grundmaterialien Bestandteile der Gläser sind, deren passende aktivierende Zusätze aus den Verunreinigungen der zur Herstellung der Gläser verwendeten Ausgangsmaterialien stammen.

Eine eingehende Untersuchung, die entscheiden soll, welche lumineszenzfähigen Systeme in den Gläsern enthalten sind, würde jedoch umfangreicher Versuche bedürfen, die über den Rahmen der vorliegenden Arbeit weit hinausgehen würden.

### *5. Die Struktur der lumineszenzfähigen Systeme.*

Wir haben gezeigt, daß das lumineszente Verhalten unserer Gläser zwanglos zu erklären ist, wenn man lumineszenzfähige Systeme, Phosphoren analog aus einem Grundmaterial und einem aktivierenden Zusatz bestehend, als die eigentlichen Träger der Lumineszenz der Gläser ansieht.

Derartige Systeme stellen ihrer Zusammensetzung nach Phosphore dar. Wie wir eingangs unserer Untersuchung ausführten, ist für das Wesen eines Phosphors ein besonderer struktureller Aufbau entscheidend. Im besonderen kommt jedem Phosphor erfahrungsgemäß eine bestimmte kristalline Feinstruktur zu. Eine mehr oder minder vollkommene Ausbildung dieser Struktur macht sich in der Lumineszenz des Phosphors lediglich graduell geltend, eine vollkommene Zerstörung führt dagegen zur Vernichtung der Lumineszenzfähigkeit des Phosphors überhaupt. Auf Grund der letzteren Tatsache ist man gezwungen, auch den in unseren Gläsern enthaltenen Phosphoren einen bestimmten kristallinen Feinbau zuzuschreiben. Im Hinblick auf die Natur des Glaszustandes können diese Phosphore jedoch unmöglich eine ausgeprägte kristalline Struktur besitzen. Sie können lediglich Ansätze zu einer solchen aufweisen. Im Einklang mit einer solchen Auffassung steht die Intensität der Lumineszenzeffekte unserer Gläser.

Die beobachtete Photolumineszenz war in der Helligkeit stets äußerst gering. Die Intensität der Kathodolumineszenz war zwar bedeutend größer, blieb aber hinter der strukturell gut ausgeprägter Phosphore immerhin weit zurück. Die geringe Lumineszenzfähigkeit der Gläser bringt klar zum Ausdruck, daß die in den Gläsern enthaltenen Phosphore eine vollkommen ausgebildete Feinstruktur, wie sie zur Erzielung optimaler Lumineszenzfähigkeit erforderlich ist, nicht besitzen können.

In diesem Zusammenhang verdient weiterhin die gelbe Lumineszenzfarbe der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser Beachtung.

Daß diese Gläser nicht ebenso wie der zu ihrer Herstellung verwendete Zinksilikat-Phosphor mit grüner Farbe leuchten, läßt unmittelbar erkennen, daß dem Zinksilikat-Phosphor in den Gläsern eine andere Struktur zukommen muß als dem grün leuchtenden. Näheres über die Struktur des in den Gläsern enthaltenen gelb leuchtenden Zinksilikat-Phosphors werden wir am Schluß des zweiten Teils unserer Arbeit mitteilen können.

### *6. Einzelheiten.*

Abschließend sei nunmehr noch auf bestimmte Einzelheiten unserer Versuchsergebnisse eingegangen. Zunächst sei die auf S. 25 offen gelassene Frage beantwortet, die sich auf die geringen Abweichungen der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser voneinander hinsichtlich ihrer Lumineszenzfarbe bezog.

#### Die geringen Unterschiede in der Lumineszenzfarbe der Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser.

Der Unterschied im Farbton der Lumineszenz, der zwischen den einzelnen Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläsern bestand, erklärt sich daraus, daß in keinem der Gläser der Zinksilikat-Phosphor als einziges lumineszenzfähiges System enthalten ist.

In denjenigen Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläsern, an deren Grundgläsern auch durch Manganzusatz besondere Lumineszenzeigenschaften hervorgerufen werden konnten, müssen neben dem lumineszenzfähigen System Zinksilikat/Mn auch die in den entsprechenden manganhaltigen Gläsern enthaltenen lumineszenzfähigen Systeme vorhanden sein; denn das Mangan des Zinksilikat-Phosphors mußte sich, gleichgültig ob der Phosphor als fertiges Präparat oder in Form seiner einzelnen Bestandteile zur Herstellung der Gläser verwendet wurde, im Schmelzfluß über die ganze Glasmasse verteilen, und man muß annehmen, daß das Mangan beim Erstarren der Schmelzen nicht allein mit dem Zinksilikat, sondern ebenfalls auch mit den übrigen durch Mangan aktivierbaren Bestandteilen der Gläser zu lumineszenzfähigen Systemen zusammentrat.

In den Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläsern, deren Grundgläser bereits Lumineszenz zeigten, müssen außer dem Zinksilikat-Phosphor auch diejenigen lumineszenzfähigen Systeme enthalten sein, denen die Grundgläser ihre Lumineszenz verdanken; denn wir verwendeten für die Herstellung sowohl der Zinksilikat-

Phosphor enthaltenden Gläser wie der Grundgläser stets Ausgangsmaterialen gleicher Herkunft. Damit wurden dieselben Verunreinigungen, die wir als die aktivierenden Zusätze der lumineszenzfähigen Systeme der Grundgläser ansehen müssen, auch in die Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser eingeführt, und es mußten sich hier dieselben lumineszenzfähigen Systeme bilden, denen wir die Lumineszenz der Grundgläser zuschrieben.

Da somit in den Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläsern jeweils mehrere lumineszenzfähige Systeme vorhanden sind, so stellt die Lumineszenzfarbe dieser Gläser nicht die reine Farbe des lumineszenzfähigen Systems Zinksilikat/Mn dar, sondern eine Mischfarbe aus den Farben aller in den Gläsern enthaltenen lumineszenzfähigen Systeme. Mehr oder minder vorherrschen muß jedoch in dieser Mischfarbe die Lumineszenzfarbe des Zinksilikat-Phosphors, da dieser den Gläsern in reichlicher Menge zugesetzt wurde, so daß er zum mindesten den Grundton der Lumineszenzfarbe bestimmen mußte.

Außerdem ist das Auftreten geringer Unterschiede im Farbton der Lumineszenz der einzelnen Zinksilikat-Phosphor enthaltenden Gläser auch insofern verständlich, als man annehmen muß, daß das lumineszenzfähige System Zinksilikat/Mn nicht in allen Gläsern in genau derselben strukturellen Beschaffenheit vorliegt. Die Art und Weise, in der wir unsere Gläser abkühlen ließen, schließt geringe Abweichungen in der Struktur der in den Gläsern enthaltenen Systeme nicht aus. Unterschiede in der Struktur der Systeme müssen sich dann aber in der Lumineszenzfarbe der Gläser bemerkbar machen.

## Kathodo-, Photo-, Röntgenolumineszenz.

Wir haben bisher ganz allgemein von der Lumineszenz unserer Gläser gesprochen und sind im einzelnen nicht näher darauf eingegangen, ob sich diese nur in Kathodolumineszenz oder auch in Photo- oder Röntgenolumineszenz äußerte.

Alle diejenigen unserer Gläser, die Lumineszenz aufwiesen, zeigten stets zum mindesten Kathodolumineszenz. In einigen Fällen trat daneben auch Photolumineszenz auf. Röntgenolumineszenz wiesen nur zwei Gläser auf. Die Intensität war jedoch so gering, daß von einer Stellungnahme dazu abgesehen sei.

Hinsichtlich der Photolumineszenz interessiert die Tatsache, daß nur einige Zinksilikat-Phosphor enthaltende Gläser photolumineszent sind. Es entsteht die Frage, warum das doch in allen Gläsern enthaltene lumineszenzfähige System Zinksilikat/Mn nur bei einigen

Gläsern durch ultraviolettes Licht zum Leuchten angeregt werden kann. Man kann diese Frage nur in der Weise beantworten, daß man die Photolumineszenz in Zusammenhang mit der Ultraviolett-Absorption der Gläser bringt. Entscheidendes ließe sich jedoch hierzu erst auf Grund einer genauen optischen Untersuchung der Gläser aussagen.

## Phosphoreszenz.

Von weiteren Einzelheiten der Lumineszenzeffekte unserer Gläser bedarf schließlich noch die Phosphoreszenz einer kurzen Erwähnung.

Phosphoreszenz bei Ultraviolettbestrahlung wurde an unseren Gläsern nie beobachtet. Der Grund dafür liegt jedoch wahrscheinlich in einer für bloße subjektive Beobachtung zu geringen Intensität der Photolumineszenzeffekte überhaupt.

Kathodophosphoreszenz wurde bei einigen Gläsern beobachtet. Irgendwelche Zusammenhänge zwischen der Kathodophosphoreszenz und der Zusammensetzung dieser Gläser lassen sich nicht feststellen. Man kann deshalb lediglich unkontrollierbare, von einer verschiedenartigen Abkühlung der Gläser herrührende Strukturunterschiede der lumineszenzfähigen Systeme der Gläser als Ursache dafür ansehen, daß bei manchen Gläsern Kathodophosphoreszenz in Erscheinung trat, bei anderen dagegen nicht.

# II. Zinksilikat-Phosphore.

## *1. Einleitung.*

Die im Rahmen der eben beschriebenen Versuche gegebene Beschäftigung mit lumineszenzfähigen Zinksilikaten gab Veranlassung, sich mit dem strukturellen Bau dieser an sich bekannten Phosphore in einigen besonderen Versuchen zu befassen. Ferner wurden zum Abschluß der vorliegenden Untersuchung noch einige zur physikalischen Kennzeichnung der Zinksilikat-Phosphore wichtige Konstanten ermittelt.

Die besonders in den Arbeiten der Tiedeschen Schule gewonnenen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Phosphoreszenzfähigkeit von der mehr oder minder guten Ausbildung der kristallinen Struktur lumineszenzfähiger Systeme haben durch eine vor einiger Zeit von Tiede und Weiß (1) veröffentlichte Untersuchung eine wesentliche Erweiterung gefunden, indem durch eine Art langsamer Synthese der Phosphore neue interessante Einblicke in den Aufbau solcher Systeme gewonnen wurden. Wir übertrugen die Erfahrung dieser Untersuchung auf unsere Zinksilikat-Präparate (S. 11) und setzten manganhaltiges, ungeglühtes und deshalb an sich noch nicht lumineszenzfähiges Zinksilikat schrittweise steigenden Temperaturen aus. Derartige auf die Klärung der Struktur des Zinksilikat-Phosphors hinzielende „Diffusionsversuche" boten im besonderen aus folgenden Gründen Interesse.

Wasserfreies Zinkorthosilikat findet sich in der Natur als Willemit und Troostit (15). Beide Mineralien enthalten stets Mangan. Kristallographisch sind sie identisch. Man unterscheidet sie lediglich nach der Größe ihres Mangangehaltes und bezeichnet ein Mineral mit einem Mangangehalt bis zu 2% als Willemit, darüber hinaus als Troostit. In beiden Mineralien liegt das Mangan als Orthosilikat in isomorpher Mischung mit dem Zinksilikat vor.

Sowohl Willemit wie Troostit zeigen die gleiche grüne Lumineszenz wie synthetischer Zinksilikat-Phosphor. Es interessierte die Frage, ob auch im synthetischen Zinksilikat-Phosphor das Mangan isomorph in das Zinksilikat eingelagert ist.

Ferner kann der synthetische Zinksilikat-Phosphor, wie wir auf S. 11 erwähnten, außer grüner auch rote bis gelbe Lumineszenz be-

sitzen. Nach Schleede und Gruhl (16) ist die verschiedenfarbene Lumineszenz der Zinksilikat-Phosphore auf Unterschiede im Kristallbau des Zinksilikats zurückzuführen. Es war zu erwarten, daß unsere Versuche auch zu diesen Problemen eine Stellungnahme gestatten würden.

### 2. Experimentelles.

*Versuch 1.*

Wir erhitzen Proben des manganhaltig gefällten, nicht leuchtenden Zinksilikates in Porzellanschiffchen mehrere Stunden lang jeweils auf bestimmte Temperaturen zwischen 200° und 900°. Bis 400° benutzten wir einen mit Gasbrenner beheizten Aluminiumblock, in den ein Glasrohr eingeschoben werden konnte. Für Temperaturen über 400° kam ein mit Überschiebheizung versehenes Porzellanrohr zur Verwendung. Nach dem Erhitzen wurden die Präparate unter Bestrahlung mit Eisenbogenlicht auf ihre Lumineszenz geprüft.

Das Ergebnis war, daß bei 200° auch nach zwölfstündigem Erhitzen keine Lumineszenz an den Präparaten auftrat. Wurde die Temperatur auf 250° gesteigert, so war bereits nach 2 bis 4 Stunden schwache rötlich-gelbe Phosphoreszenz wahrnehmbar.

Bis 700° trat dann nur eine allmähliche Zunahme der Phosphoreszenzhelligkeit ein. Die Farbe ging dabei stetig in ein reineres Gelb über.

Bei ca. 750° erfolgte schließlich ein deutlicher Umschlag der Lumineszenzfarbe nach Grün. Bei dieser Temperatur trat außerdem eine starke Sinterung der Präparate ein.

Höheres Erhitzen ließ die Effekte nur heller werden, bis bei 900° etwa die größte Intensität erreicht war.

Die Fluoreszenz ließ sich bei diesen Versuchen nur schlecht beobachten. Rötlich-gelbe Fluoreszenz war erst deutlich wahrnehmbar oberhalb 500°, grünlich-gelbe oberhalb 800°. Der Grund dafür ist wahrscheinlich folgender. Da bei der Fluoreszenzbeobachtung mit Schwarzglasfilter gearbeitet werden mußte, um das störende sichtbare Licht des Eisenbogens abzuschirmen, war der durchgelassene Anteil an wirksamer Ultraviolettstrahlung zu klein, um die ersten geringen Effekte sofort auftreten zu lassen.

*Versuch 2.*

Ähnliche Versuche wie die eben beschriebenen führten wir mit manganfreiem Zinksilikat (S. 12) aus, dem wir Mangansulfat nachträglich zusetzten und das wir dann auf 200°, 250°, 650°, 720° und 760° erhitzten.

Das Ergebnis war dasselbe wie bei Versuch 1. Bei 200° trat noch keine Phosphoreszenz auf. Bei 250° waren bereits schwache Effekte wahrnehmbar. Bei 650° und 720° erhielt man gute, gelb leuchtende Phosphore, bei 760° grün leuchtende.

*Versuch 3.*

Wir erhitzten manganfreies Zinksilikat 20 Stunden lang bei ca. 700°, aktivierten es dann erst mit Mangansulfat und glühten 35 Minuten lang bei 620° weiter. Auch hierbei entstand ein gelb leuchtender Phosphor.

*Versuch 4.*

Schließlich versuchten wir, gelb leuchtende Phosphore zu erhalten, indem wir manganfreies Zinksilikat zunächst bei 1100° bis 1300° glühten, dann mit Mangansulfat versetzten und nun mehrere Stunden bei 250°, 300°, 400° usw. bis 700° erhitzten. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise gelb leuchtende Präparate zu gewinnen. Selbst nach 23stündigem Erhitzen bei ca. 700° trat keine gelbe Phosphoreszenz auf. Wurden diese Präparate dann bei ca. 750° weiter erhitzt, so konnte bereits nach ½—1stündigem Erhitzen g r ü n e Phosphoreszenz beobachtet werden.

### *3. Auswertung der einzelnen Versuchsergebnisse.*

Betrachtet man zunächst die Versuche 1 und 2, so interessiert daran in erster Linie, daß an den so gewonnenen Präparaten grüne Lumineszenz, wie sie normalerweise der synthetische Zinksilikat-Phosphor oder auch der Willemit oder Troostit zeigt, stets erst nach dem Erhitzen auf ca. 750° auftrat, und ferner, daß bei dieser Temperatur eine starke Sinterung der Präparate stattfand.

Diesem Ergebnis kommt besondere Bedeutung im Zusammenhang mit Untersuchungen von T a m m a n (17) und P a b s t (18) zu. Beide Forscher stellten — nach verschiedenen Methoden — eine Temperatur von 750° als die Temperatur des „Beginns der Reaktion" zwischen Zinkoxyd und Kieselsäure fest. Unser Ergebnis erfährt in bester Übereinstimmung damit die einfache Deutung, daß bei unseren Präparaten bei 750° Zinkorthosilikatbildung *) eintrat und weiterhin mit dem anwesenden Mangan die Ausbildung des normalen, grün leuchtenden Zinksilikat-Phosphors. Die starke Sinterung der Präparate bei 750° zeigt rein äußerlich die durchgreifende Strukturänderung an.

*) P a b s t, Z. phys. Chem. **142**, 227 (1929).

Über die Art und Weise, wie man sich im einzelnen den Einbau des Mangans in das Zinkorthosilikat vorzustellen hat, gibt der an letzter Stelle des experimentellen Teils angeführte Versuch 4 Auskunft. Wir konnten zeigen, daß manganfreies Zinksilikat, das hoch geglüht war und in dem also nach dem Vorhergehenden bereits fertig ausgebildetes Zinkorthosilikat vorlag, mit Mangan erst bei ca. 750° den grün leuchtenden Zinksilikat-Phosphor gab.

Die Tatsache, daß das Mangan bei dieser Temperatur, bei der die Bildung des Zinksilikats selbst erst stattfindet und bei der man deshalb vollkommenen Platzwechsel im Zinksilikatgitter annehmen muß, mit dem Zinksilikat den grünen Phosphor lieferte, schließt die Möglichkeit aus, daß es sich bei dem Einbau des Mangans lediglich um eine Lockerstellen-Reaktion handelt. Man muß vielmehr in Übereinstimmung mit den kristallographischen Verhältnissen eine isomorphe Einlagerung des Mangans in das Zinksilikat annehmen.

Mit einer derartigen Auffassung steht im Einklang, daß die Phosphoreszenzfähigkeit des Zinksilikat-Phosphors, wie wir feststellen konnten, durch langdauerndes Erhitzen eben infolge der damit stetig vorschreitenden isomorphen Einlagerung des Mangans mehr und mehr herabgemindert wird, während die Fluoreszenzfähigkeit unverändert erhalten bleibt. Am Willemit, bei dem die natürliche Bildung eine nahezu vollkommene isomorphe Einlagerung des Mangans gewährleistet, ist dementsprechend die Phosphoreszenz verschwindend gering.

Schließlich bleibt noch die rötlich-gelbe bis gelbe Lumineszenz zu erörtern, die wir an unseren Zinksilikaten nach dem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 250 und 720° beobachteten (Versuche 1, 2, 3).

Es wäre naheliegend, sich die rötlich-gelb bis gelb leuchtenden Phosphore derart aufgebaut zu denken, daß sie als Grundmaterial strukturell dasselbe Zinksilikat enthalten, das dem grün leuchtenden Phosphor zugrunde liegt, daß dagegen das Mangan andersartig eingebaut ist als bei diesem Phosphor (etwa in die Lockerstellen).

Eine solche Auffassung wird jedoch durch den Versuch 4 widerlegt; denn dieser Versuch lehrt, daß ein oberhalb 750° geglühtes Zinksilikat, das also in der Struktur dem im grün leuchtenden Phosphor enthaltenen Zinksilikat entspricht, gar nicht imstande ist, mit Mangan rötlich-gelbe oder gelbe Phosphore zu liefern. Wenn sich somit rötlich-gelbe oder gelbe Zinksilikat-Phosphore aus einem gefällten Zinksilikat nur bilden können, solange dieses nicht durch Erhitzen oberhalb 750° in ein strukturell ausgeprägtes Zinkortho-

silikat übergeführt ist, so kann man sich den Aufbau dieser Phosphore nur so vorstellen, daß in ihnen Vorformen des Zinkorthosilikatgitters vorliegen, mit denen das Mangan locker in irgendeiner Weise zusammengetreten ist.

Es sei in diesem Zusammenhang noch einmal kurz auf das zurückgegriffen, was wir auf S. 29/30 über die Struktur des in unseren Gläsern enthaltenen Zinksilikat-Phosphors ausführten. Man kann im Sinne der obigen Vorstellungen über den Aufbau der rötlichgelb bis gelb leuchtenden Zinksilikat-Phosphore und im Hinblick auf die Natur der Gläser nunmehr ohne Bedenken annehmen, daß der Zinksilikat-Phosphor in unseren Gläsern in ähnlicher, naturgemäß nur noch weniger ausgeprägter Struktur vorliegt.

*4. Physikalische Untersuchungen an Zinksilikat-Phosphoren.*

Die besonders durch die Arbeiten Lenards für vergleichende Untersuchungen an Phosphoren als wichtig erkannten physikalischen Eigenschaften dieser Körper betreffen einmal die spektrale Zusammensetzung des emittierten Phosphoreszenzlichtes, dann aber auch die Lage der die Fluoreszenz erregenden Lichtwellen (Erregungsverteilung). Wir nahmen zum Abschluß der vorliegenden Untersuchung Gelegenheit, an unseren Zinksilikat-Phosphoren sowie auch an natürlichem lumineszenzfähigem Willemit und Troostit die bisher noch nicht genügend bekannte Lage der Emission und Erregungsverteilung festzulegen. Im besonderen machten wir ein von Heyne und Pirani (19) kürzlich veröffentlichtes Verfahren zur Ermittlung der Erregungsverteilung von Phosphoren speziell im Ultravioletten auf photographischem Wege für unsere Zwecke nutzbar.

Bestimmung der Emission.

Es wurde die Emission von Willemit, Troostit sowie grün, gelb und rot leuchtenden synthetischen Zinksilikat-Phosphoren gemessen. Als erregende Strahlung wurden Kathodenstrahlen benutzt. Das emittierte Licht wurde durch ein geradsichtiges Spektroskop betrachtet.

*Ergebnisse.*

| | | |
|---|---|---|
| Willemit: | 500—660 $\mu\mu$; | Max. 520—575 $\mu\mu$ |
| Troostit: | 500—660 $\mu\mu$; | Max. 520—560 $\mu\mu$ |
| Grüner Zinksilikat-Phosphor: | 485—660 $\mu\mu$; | Max. 520—550 $\mu\mu$ |
| Gelber Zinksilikat-Phosphor: | 500—670 $\mu\mu$; | Max. 550—600 $\mu\mu$ |
| Roter Zinksilikat-Phosphor: | 510—670 $\mu\mu$; | Max. 620—650 $\mu\mu$ |

### Erregungsverteilung.

Die Erregungsverteilung wurde gemessen, indem wir mittels eines kleinen Quarzspektrographen *) das spektral zerlegte Licht des Eisenbogens auf den in waagerechter Ebene ausgebreiteten Phosphor warfen. Der Zeiger des Spektrographen konnte eben über die Substanz hingleiten; an der Skala des Apparates konnten die erregenden Wellenlängen direkt abgelesen werden.

Es wurden so Willemit, Troostit und grün leuchtender Zinksilikat-Phosphor untersucht. Die rot und gelb leuchtenden Phosphore waren zu lichtschwach, um eine exakte Ausmessung zu ermöglichen.

*Ergebnisse:*

| | | |
|---|---|---|
| Willemit: | | 215—410 $\mu\mu$ |
| | Maxima: | 280 $\mu\mu$, 270—250 $\mu\mu$ |
| | | 245—235 $\mu\mu$ |
| | Minimum: | 310—350 $\mu\mu$ |
| Troostit: | | 220—400 $\mu\mu$ |
| | Maxima: | 280 $\mu\mu$, 260—250 $\mu\mu$ |
| | | um 240 $\mu\mu$ |
| | Minimum: | 300—355 $\mu\mu$ |

Grün leuchtender Zinksilikat-Phosphor:
wie Willemit.

### Ermittlung der Erregungsverteilung speziell im Ultravioletten auf photographischem Wege.

Schließlich bestimmten wir — soweit es der zur Verfügung stehende Spektrograph ermöglichte — die Erregungsverteilung speziell im Ultravioletten noch auf photographischem Wege nach einem Verfahren von Heyne und Pirani (19). Man verfährt dabei folgendermaßen:

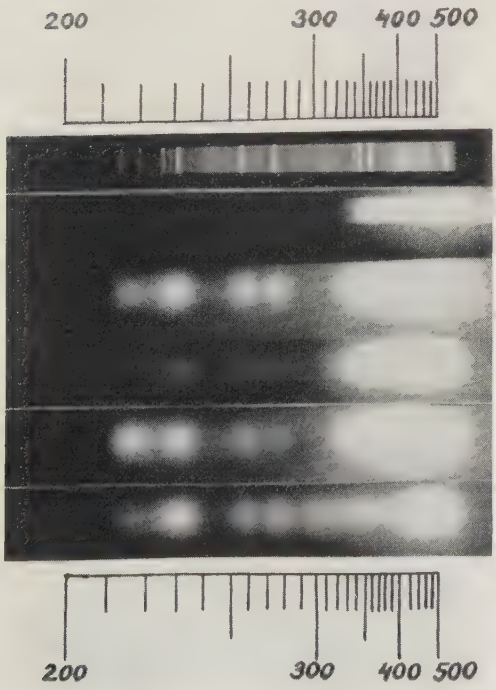
Das spektral zerlegte Licht einer an ultravioletten Licht reichen Strahlungsquelle — in unserem Falle ein Cd-Ag-Funke — wird zunächst frei, dann nach dem Durchgang durch eine Glasplatte photographiert. Die Glasplatte liegt dabei direkt auf der photographischen Platte. Im letzteren Falle wird nach Maßgabe der Ultraviolettabsorption der Glasplatte der ultraviolette Teil des Spektrums abgeschnitten und fehlt daher in der photographischen Aufnahme.

*) Dr. Carl Leiß, Steglitz.

Die Glasplatte wird nunmehr mit dem zu untersuchenden Phosphor einseitig bestrichen und, mit der phosphorbestrichenen Seite dem Quarzprisma des Spektrographen zugekehrt, auf die photographische Platte gelegt. Dann wird wieder belichtet.

Ist der Phosphor durch ultraviolettes Licht irgendwelcher Wellenlängen erregbar, so müssen nunmehr auf der photographischen Aufnahme an entsprechenden Stellen im ultravioletten Teil des Spektrums wieder Effekte auftreten. Diese rühren von dem Licht her, das der Phosphor, angeregt durch das ultraviolette Licht der Strahlungsquelle, aussendet und das als sichtbares Licht die Glasplatte passieren und auf die photographische Platte einwirken kann.

Wir stellten in dieser Weise Aufnahmen vom Willemit, Troostit, grün leuchtenden Zinksilikat-Phosphor und zum Vergleich schließlich vom ZnS/Cu-Phosphor her. Die beigefügte Kopie zeigt die gewonnenen Resultate.




Erregungsverteilung im Ultravioletten.

Cd-Ag-Funke, frei

Cd-Ag-Funke, durch Glas

Willemit

Troostit

grüner Zinksilikat-Phosphor

ZnS/Cu-Phosphor.

# III. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Lumineszenz von Gläsern unter besonderer Betonung der chemisch-präparativen Seite des Problems systematisch untersucht. Es gelang, Gläsern bestimmte lumineszente Eigenschaften zu verleihen, die in dem Vorhandensein lumineszenzfähiger Systeme, Phosphoren analog aus einem Grundmaterial und dem passenden aktivierenden Zusatz zusammengesetzt, ihre Erklärung fanden. Im Sinne der herrschenden Vorstellungen über den strukturellen Aufbau von Phosphoren mußte den in den Gläsern enthaltenen lumineszenzfähigen Systemen eine gewisse Feinstruktur zugesprochen werden. Die Intensität der beobachteten Lumineszenzeffekte sowie die Lumineszenzfarbe Zinksilikat-Phosphor enthaltender Gläser ließ erkennen, daß diese Feinstruktur nicht einen derartig ausgeprägten Charakter besitzt, wie er üblicherweise den bekannten Phosphoren zukommt. Die Natur des Glaszustandes läßt diese Tatsache ohne weiteres verständlich erscheinen.

Eine auf strukturelle Fragen Bezug nehmende Untersuchung von Zinksilikat-Phosphoren führte zu dem Ergebnis, daß im grün leuchtenden Zinksilikat-Phosphor das phosphorogene Metall (Mangan) isomorph in das Grundmaterial (Zinksilikat) eingelagert ist. Ferner wurde gezeigt, daß der strukturelle Aufbau rot bis gelb leuchtender Zinksilikat-Phosphore nur dahin gedeutet werden kann, daß in diesen Phosphoren Vorformen des Zinkorthosilikatgitters vorliegen.

Abschließend wurden die wichtigsten physikalischen Daten von Zinksilikat-Phosphoren (Emission und Erregungsverteilung) bestimmt.

Vorliegende Untersuchung wurde im Privatlaboratorium des Herrn Professor Dr. E. Tiede im Chemischen Institut der Universität Berlin vom Dezember 1930 bis Januar 1933 angefertigt.

Herrn Professor Dr. Tiede bin ich für die Anregung zu dieser Experimentalarbeit und für die dauernde freundliche Unterstützung im Verlauf derselben zu bleibendem Dank verpflichtet.

## Literaturverzeichnis.


1. E. Tiede und E. Weiß, B. **65**, 364—72 (1932).
2. E. Tiede und R. Piwonka, B. **64**, 2252 (1931).
3. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Eckert: Über die physikalischen Eigenschaften von Gläsern.
4. Lommel, Wied. Ann. **24**, 288—91 (1885).
5. Jaeckel, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 301 (1926).
6. Eckert, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 300 (1926).
7. Saegmüller, Diss. Jena, 1911.
8. Wiedemann, Wied. Ann. **38**, 488 (1889).
   — und Schmidt, Wied. Ann. **54**, 604 (1895).
   — Wied. Ann. **56**, 201 (1895).
9. Gehrke und Reichenheim, Verh. der D. Phys. Ges. **9**, 593—97 (1907).
10. Sauvagé, F. P. 579 284 (1923).
11. Guntz, F. P. 582 407 (1923).
12. Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie (E. Tiede und F. Richter), Bd. 4, S. 359.
13. H. Traube, B. **26**, 2735 (1893).
14. Fritsch, Phys. Zeitschr. **8**, 518 (1907).
15. C. Doelter, Handb. der Mineralchemie (1914). (Verlag Th. Steinkopf), Bd. 2, 1, S. 780 ff.
16. Schleede und Gruhl, Zeitschr. f. Elektroch. **29**, 411 (1923).
17. Tamman, Zeitschr. angew. Ch. **39**, 869/75 (1926).
18. Pabst, Zeitschr. f. phys. Ch. **142**, 227 (1929).
19. Heyne und Pirani, Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 31 (1933).

# Lebenslauf.

Am 26. April 1906 wurde ich, Theodor Felix Dietrich Dobischek, als Sohn des Rektors Felix Dobischek und seiner Ehefrau Marie geb. Richter in Berlin geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1912 bis Dezember 1915 besuchte ich die 86. Volksschule in Berlin und wurde Januar 1916 in die erste Vorschulklasse des Dorotheenstädtischen Realgymnasiums umgeschult. Ostern 1925 bestand ich an dieser Anstalt meine Reifeprüfung. Im Sommersemester 1925 wurde ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert und studierte dort Chemie. Während meiner praktischen Ausbildung am Chemischen Institut der Universität war ich drei Semester als Famulus und zwei Semester als Hilfsassistent tätig. Im Wintersemester 1928/29 und im Sommersemester 1930 bestand ich den ersten und zweiten Teil des Verbandsexamens für Chemiker. Im Wintersemester 1930/31 begann ich meine Doktorarbeit bei Herrn Professor Dr. Tiede, die ich im Januar 1933 abschließen konnte.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Dessoir, Günther, H. Leuchs, H. Maier, F. Meyer, Nernst, Ohle, Paneth, Riesenfeld, Schlenk, E. Schmidt, Simon, Steudel, Szegö, Thoms, Tiede, Wehnelt.

Ihnen allen, besonders aber Herrn Professor Dr. Tiede, bei dem ich meine Doktorarbeit anfertigte, bin ich zu stetem Danke verpflichtet.